

- (19) Japanese Patent Office
- (11) Publication number: 06192496 A
- (43) Date of publication of application: 12.07.94
- (51) Int. Cl C08L 23/10  
C08K 5/20
- (21) Application number: 05269840
- (1) Date of filing: 30.09.93
- (30) Priority: 22.10.92 JP 04308233
- (71) Applicant: NEW JAPAN CHEM CO LTD
- (72) Inventors: MIZOGUCHI KAZUAKI  
YOSHIMURA MASAFUMI  
IKEDA NAOKI  
SADAMITSU KIYOSHI  
KAWAHARA YASUYUKI  
YANA YOSHITAKA  
KITAGAWA HIROSHI  
Kyoto-Ku, Kyoto-City, Fuchimi-Ku  
Yakura-Cho, 13  
New JAPAN CHEM CO LTD.

(1) POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION

(a) [Abstract]

[Aim]

To supply polypropylene resin composition having excellent crystallizability and rigidity.

[Content]

PP resin is mixed with amide compound, composed of polycarboxylic acid ( $n=3\sim6$ ) or its anhydride and mono-amine, as a modifier.

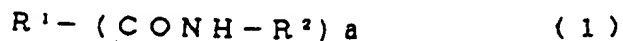
[0000]

[Field of invention]

[Claim 1]

Polypropylene resin composition 1, which is characterized by containing one or more amide compound represented by the formula (1).

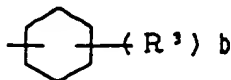
[Structure 1]



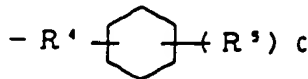
(wherein  $R^1$  is an aliphatic, alicyclic or aromatic polycarboxylic acid residue;  $R^2$  is alkyl, alkenyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, phenyl, naphthyl.

[Structure 2-5]

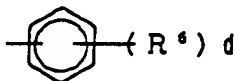
【化2】



【化3】



【化4】



又は

【化5】



$R^3$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  and  $R^8$  are each alkyl, alkenyl, alkoxy, cycloalkyl, phenyl or halogen;  $R^4$  and  $R^7$  are each linear or branched alkylene;  $a$  is 3 to 6;  $b$  and  $d$  are each 1 to 5;  $c$  and  $e$  are each 0 to 5; and  $a$   $R^2$ s,  $b$   $R^3$ s,  $c$   $R^5$ s,  $d$   $R^6$ s, and  $e$   $R^8$ s are each an independent group.)

[Detailed description of the invention]

[0001]

[Industrial application area]

The present invention relates to a polypropylene resin composition having excellent crystallizability and rigidity.

[0002]

[Previous technology]

Polypropylene polymer has been applied for a wide variety of area as a material of film molding, sheet molding, blow molding, injection molding, because of its excellent processibility, mechanical property, electrical property.

[0003]

Although the resin has excellent properties, it has problems that the crystallizability and rigidity are low, which result in restricting the application at the present situation because of difficulty to fulfil the inherent excellent properties in some areas.

[0004]

Up to the present, several attempts have been made to improve the crystallizability and rigidity of polypropylene polymer.

As the method, for example, it is known to add resin modifier, such as metal salt of carboxylic acid, metal salt of aromatic carboxylic acid, metal salt of phosphoric acid, amine salt and metal salt of aliphatic dicarboxylic acid, or sorbitol derivative.

[0005]

However, these compounds have problems that it is insufficient for the effect of modification, the heat resistance of the resin modifier itself is low, and it promotes the degradation of the resin.

Thus, it is demanded for further improvement.

[0006]

[Subject to solve by the invention]

An object of the present invention is to solve the above mentioned problems in the resin modifier and to provide novel and useful polypropylene resin compositions having improved crystallizability and rigidity.

[0007]

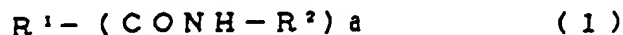
[Method to solve the subject]

Under the circumstances, the present inventors conducted extensive research to solve the above problems, and found that contemplated results can be achieved by adding an amide compound having a specific structure to a polypropylene resin. The present invention has been accomplished based on this novel finding.

[0008]

Namely, the propylene resin composition of the present invention is characterized by containing one or more amide compound represented by the formula (1).

[Structure 6]

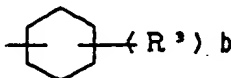


(wherein  $R^1$  is an aliphatic, alicyclic or aromatic polycarboxylic acid residue;  $R^2$  is alkyl, alkenyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, phenyl, naphthyl group.)

Groups presented by the formula

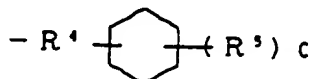
[Structure 7-10]

[化7]

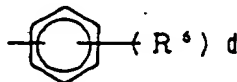


★

[化8]



[化9]



又は

[化10]



( $R^3$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  and  $R^8$  are each alkyl, alkenyl, alkoxy, cycloalkyl, phenyl or halogen;  $R^4$  and  $R^7$  are each linear or branched alkylene;  $a$  is 3 to 6;  $b$  and  $d$  are each 1 to 5;  $c$  and  $e$  are each 0 to 5; and  $a$   $R^2$ s,  $b$   $R^3$ s,  $c$   $R^5$ s,  $d$   $R^6$ s, and  $e$   $R^8$ s are each an independent group.)

[0009]

The amide compound of the formula (1) can be easily prepared by subjecting a prescribed polycarboxylic acid or its anhydride, and one or more monoamine to known amidation reactions.

The polycarboxylic acid of this invention includes aliphatic polycarboxylic acid (preferably saturated or unsaturated aliphatic polycarboxylic acid having 3~30 carbon atoms), alicyclic polycarboxylic acid, and aromatic polycarboxylic acid. The polycarboxylic acid can have one or more hydroxy, alkyl, alkenyl, and/or acetoxy group as substituent group.

The aliphatic polycarboxylic acid includes citric acid, methanetricarboxylic acid, ethanetricarboxylic acid, propenetricarboxylic acid, camphoronic acid, butanetricarboxylic acid, pentanetricarboxylic acid, hexanetricarboxylic acid, heptanetricarboxylic acid, octanetricarboxylic acid, nonanetricarboxylic acid, decanetricarboxylic acid, acetoxypentane tricarboxylic acid, acetoxypentane tricarboxylic acid, acetoxypentane tricarboxylic acid, ethanetetracarboxylic acid, propane-tetracarboxylic acid, butanetetracarboxylic acid, pentanetetracarboxylic acid, dodecanetetracarboxylic acid, pentanepentacarboxylic acid, acetoxypentanepenta carboxylic acid, pentanehexacarboxylic acid, tetradecane-hexacarboxylic acid, ethylenediaminetetraacetic acid, nitrotriacetic acid, ethyleneglycolbis( $\beta$ -aminoethylether) N,N,N',N',-tetraacetic acid, diethylenetriaminepentaacetic acid, N-hydroxyethylethylenediamine-N,N',N'-triacetic acid, 1,3-diaminopropane-2-ol-N,N,N',N'-tetraacetic acid, 1,2-diaminopropane-N,N,N',N'-tetraacetic acid, triethylenetetraminehexaacetic acid, nitrirotripropionic acid, 1,6-hexamethylenediaminetetraacetic acid, N-(2-carboxyethyl) iminodiacetic acid and the like.

The alicyclic polycarboxylic acids includes cyclohexanetricarboxylic acid, camphoic acid, trans-camphotricarboxylic acid, cyclobutanetetracarboxylic acid, cyclopentanetetracarboxylic acid, cyclohexanetetracarboxylic acid, tetrahydrofuranetetracarboxylic acid, 3,4-dicarboxy-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthalenesuccinic acid (hereinafter briefly referred to as "TDA") which may have a lower alkyl group as a substituent (such as a methyl group at the 1-, 5-, 6- or 7-position, more preferred is the compound substituted a methyl group at the 1-position), 5-(succinic acid)-3-methyl-3-cyclohexene-1,2-dicarboxylic acid (hereinafter briefly referred to as "SMSD"), bicyclo[2.2.2]octa-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic acid, cyclohexanhexacarboxylic acid, 5,6,9,10-tetracarboxytricyclo[6.2.2.0<sup>2,7</sup>]dodeca-2,11-diene (herein after briefly referred to as "PNDA"), which may have a lower alkyl

group as a substituent (such as a methyl group at the 3-, 8-11- or 12-position, more preferred is the compound substituted a methyl group at the 3 position), 1,2-cyclohexanediarninetetraacetic acid, 2,3,5-tricarboxycyclopentylacetic acid, 6-methyl-4-cyclohexene-1,2,3-tricarboxylic acid, 3,5,6-tricarboxynorbornene-2-acetic acid, thiobis(norbornene-2,3-dicarboxylic acid), bicyclo[4.2.0]octane-3,4,7,8-tetracarboxylic acid, 1,1'-bicyclopropane-2,2',3,3'-tetracarboxylic acid, 1,2-bis(2,3-dimethyl-2,3-dicarboxycyclobutyl)ethane, pyrazine-2,3,5,6-tetracarboxylic acid, tricyclo[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]decane-9-ene-3,4,7,8-tetracarboxylic acid, 2,3,4,5,6,7,12,13-octahydrophenanthrene-3,4,5,6-tetracarboxylic acid, 1,3,5-trimethyl-1,3,5-cyclohexanetricarboxylic acid, and the like.

[0013]

The aromatic polycarboxylic acid includes benzenetricarboxylic acid, benzenetetracarboxylic acid, benzo-phenonetetracarboxylic acid, biphenyltetracarboxylic acid, diphenylethertetracarboxylic acid, diphenylsulfonetetracarboxylic acid, diphenylmethanetetracarboxylic acid, perylenetetracarboxylic acid, naphthalenetetracarboxylic acid, ethyleneglycol-trimellitic acid diester (herein after referred to "TMEG"), benzenhexacarboxylic acid, glycerine-trimellitic acid triester, (herein after referred to "TMTA"), 4,4'-dinaphthalic acid, benzidine-3,3'-dicarboxyl-N,N'-tetraacetic acid, diphenylpropanetetracarboxylic acid, anthracenetetracarboxylic acid, phthalocyaninetetracarboxylic acid, and so on.

[0014]

The monoamine for use in the present invention is aliphatic, alicyclic, or aromatic monoamine as follows.

[0015]

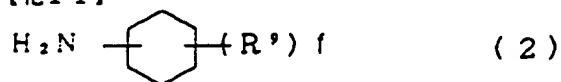
The aliphatic monoamine includes a linear or branched alkylamine having 1 to 18 carbon atoms and a linear or branched alkenylamine having 2 to 18 carbon atoms, such as methylamine, ethylamine, propylamine, isopropylamine, n-butylamine, isobutylamine, secondary butylamine, tertiary butylamine, n-amylamine, tertiary amylamine, hexylamine, heptylamine, n-octylamine, 2-ethylhexylamine, tertiary octylamine, nonylamine, decylamine, undecylamine, dodecylamine, tridecylamine, tetradecylamine, pentadecylamine, hexadecylamine, penta-decylamine, octadecylamine, octadecenylamine, allylamine and the like.

[0016]

The alicyclic monoamine includes cyclopropylamine, cyclobutylamine, cyclopentylamine, cyclohexylamine, cycloheptylamine, cyclooctylamine, cyclododecylamine and the like, and compounds represented by the formulas (2), (3). These compounds have various isomers, which can be applicable as long as there is the prescribed effect.

[0017]

【化11】



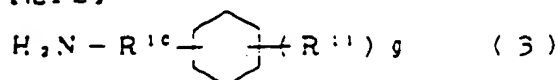
wherein  $\text{R}^9$  is an alkyl group having 1 to 18 carbon atoms, an alkenyl group having 2 to 18 carbon atoms, an alkoxyl group having 1 to 6 carbon atoms, a cycloalkyl group having 7 to 8 carbon atoms, phenyl group or a halogen atom, and  $f$  is an integer of 1 to 5.

[0018]

The alicyclic monoamine of the formula (2) includes methylcyclohexylamine, ethylcyclohexylamine, propylcyclohexylamine, isopropylcyclohexylamine, n-butylcyclohexylamine, sec-butylcyclohexylamine, tert-butylcyclohexylamine, n-amylcyclohexylamine, tert-amylcyclohexylamine, hexylcyclohexylamine, heptylcyclohexylamine, n-octylcyclohexylamine, 2-ethylhexylcyclohexylamine, tert-octylcyclohexylamine, nonylcyclohexylamine, decylcyclohexylamine, octadecenylcyclohexylamine, dimethylcyclohexylamine, diethylcyclohexylamine, dipropylcyclohexylamine, diisopropylcyclohexylamine, di-n-butylcyclohexylamine, di-sec-butylcyclohexylamine, di-tert-butylcyclohexylamine, di-n-amylcyclohexylamine, di-tert-amylcyclohexylamine, dihexylcyclohexylamine, trimethylcyclohexylamine, triethylcyclohexylamine, tripropylcyclohexylamine, triisopropylcyclohexylamine, tri-n-butylcyclohexylamine, tri-sec-butylcyclohexylamine, tri-tert-butylcyclohexylamine, methoxycyclohexylamine, diethoxycyclohexylamine, di-n-butoxycyclohexylamine, di-sec-butoxycyclohexylamine, di-tert-butoxycyclohexylamine, chlorocyclohexylamine, dichlorocyclohexylamine, bromocyclohexylamine, dibromocyclohexylamine, and the like; etc.

[0019]

【化12】



wherein  $R^{10}$  is a linear- or branched-chain alkylene group having 1 to 4 carbon atoms,  $R^{11}$  has the same meaning as  $R^9$  in the formula (2),  $g$  is an integer of 0 to 5.

[0020]

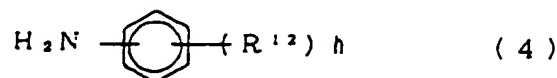
The alicyclic monoamine of the formula (3) includes cyclohexanemethylamine, dimethylcyclohexanemethylamine, trimethylcyclohexanemethylamine,  $\alpha$ -cyclohexylethylamine,  $\beta$ -cyclohexylethylamine,  $\alpha$ -cyclohexylpropylamine,  $\beta$ -cyclohexylpropylamine,  $\gamma$ -cyclohexylpropylamine, dimethoxycyclohexylethylamine, dichlorocyclohexanemethylamine, and the like.

[0021]

The aromatic monoamine includes aniline, naphthylamine, and compounds represented by the formulas (4) and (5).

[0022]

[Structure 13]



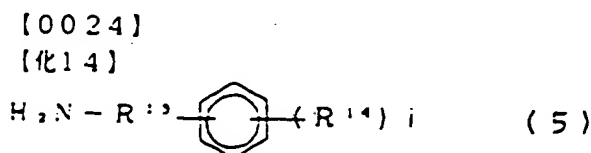
wherein  $R^{12}$  has the same meaning as  $R^9$  in the formula (2).  $h$  is an integer of 0 to 5.

[0023]

The aromatic monoamine of the formula (4) includes methylaniline, ethylaniline, propylaniline, isopropylaniline, n-butaniline, sec-butaniline, tert-butaniline, n-amylaniline, tert-amylaniline, hexylaniline, heptylaniline, n-octylaniline, 2-ethylhexylaniline, tert-octylaniline, dimethylaniline, diethylaniline, dipropylaniline, diisopropylaniline, di-n-butaniline, di-sec-butaniline, di-tert-butaniline, trimethylaniline, triethylaniline, tripropylaniline, aminostyrene, anisidine, dimethoxyaniline, diethoxyaniline, cyclohexylaniline, aminodiphenyl, chloroaniline, dichloroaniline, bromoaniline, dibromoaniline, and the like.

[0024]

[Structure 14]





wherein  $R^{13}$  has the same meaning as  $R^{10}$  in the formula (3),  $R^{14}$  has the same meaning as  $R^9$  in the formula (2),  $i$  is an integer of 0 to 5.

[0025]

The aromatic monoamine of the formula (5) includes benzylamine, dimethylbenzylamine, trimethylbenzylamine,  $\alpha$ -phenylethylamine,  $\beta$ -phenylethylamine,  $\alpha$ -phenylpropylamine,  $\beta$ -phenylpropylamine,  $\gamma$ -phenylpropylamine, dimethoxyphenylethylamine, dichlorobenzylamine, and the like.

[0026]

Among the amide compounds related to the present invention, particularly preferred are amide compounds prepared by polycarboxylic acid or its acid anhydride selected from 1,2,3,4-butane tetracarboxylic acid (herein after briefly referred to as "BTC"), TDA, SMSD, trimesic acid, tricarballic acid, 1,3,5-pentanetricarboxylic acid as an acid component and alicyclicamine selected from cyclohexylamine, 2-methylcyclohexylamine, 3-methylcyclohexylamine, 4-methylcyclohexylamine, dimethylcyclohexylamine as an amine component.

[0027]

The polypropylene resin for use in the present invention is a polymer predominantly comprising propylene. Examples thereof include a propylene homopolymer, a random or blockcopolymer comprising propylene and other  $\alpha$ -olefins (for example, butene-1, pentene-1, 4-methylpentene-1, hexene-1 and like), and vinyl acetate, or, a blend polymer comprising the above-mentioned polypropylene resin and a small proportion of a thermoplastic resin (for example, high density polyethylene, polybutene, poly-4-methylpentene and like). Especially, the amide compounds for use in the present invention show significant effect of the addition on the propylene homopolymer, propylene-ethylene blockcopolymer resin.

[0028]

The catalyst which can be used for the production of such polymers includes not only Ziegler-Natta catalyst which is commonly employed but also a combination catalyst, such as one wherein a transition metal compound (e.g. titanium halides such as titanium trichloride, titanium tetrachloride, etc.) supported on a support composed mainly of magnesium halide, such as magnesium chloride, is combined with an alkylaluminium compound (e.g. triethylaluminium, diethylaluminium chloride, etc.).

[0029]

The melt flow rate (hereinafter referred to briefly as "MFR"; measured in accordance with JIS K 6758-1981) of the polypropylene resin component can be appropriately selected according to the molding method to be employed, and is generally about 0.1 to 200 g/10 min. and preferably about 0.5 to 100 g/min.

[0030]

The amount of the amide compounds for use in the present invention can be appropriately selected without restricting as long as there is the prescribed effect, and generally is about 0.001 to 5, preferably about 0.01 to 2 part by weight, relative to 100 parts by weight of the polypropylene resin. If the proportion of the amide compound is less than 0.001 part by weight, the effect of modifier would not be obtained, while the use of the amide compound in excess of 5 parts by weight is not rewarded with a commensurate effect. The both cases are unpractical and uneconomical, thus are not preferred.

[0031]

To the resin composition of the present invention, the following material can be added in the range which does not adversely affect the effects of the invention. The compounds include stabilizers (epoxy compounds or the like), antioxidants (phenol compounds, phosphorous ester compounds or the like), antibacterial agents, ultraviolet absorbers (benzophenone compounds, benzotriazole compounds or the like), thermostabilizers, light stabilizers (hindered amine compounds or the like), neutralizers, antistatic agents, antiblocking agents, heavy metal inactivation agents, flame retardants, lubricants (metal salts of higher fatty acids), dispersants, peroxides (organic peroxides), organic-inorganic pigments, fillers (talc, hydrotalcite, mica, zeolite, pearlite, silicate clay, calcium carbonate, glass fibers, and the like), foaming agents, elastomers, processing aids, nucleate agents, and the like.

[0032]

The polypropylene resin composition thus obtained is excellent in processing, toughness, and transparency.

[0033]

The polypropylene resin composition of the present invention is prepared by mixing the prescribed components in a conventionally known mixer (Henschel mixer, ribbon blender, or the like) and melting and kneading the mixture with a single- or twin-screw extruder or the like. The obtained resin composition can be advantageously used as a

resin material for films, sheets, small bottle, syringe, ordinary utensils, automotive parts, containers, parts for electrical appliances, nonwoven fabrics and the like, and is molded by a method suitable for the intended product, such as injection molding, extrusion molding, blow molding, or the like.

[0034]

[Examples]

The following examples and comparative examples illustrate the present invention in further detail. The crystallization temperature and the modulus of bending elasticity were measured in the following manners.

[0035]

Preparation of resin composition.

To 100 parts by weight of prescribed polypropylene resin was added prescribed amounts of amide compound. The mixture was milled in a Henschel mixer and kneaded in a 20 mm-diameter single screw extruder to obtain pellets.

[0036]

Measurement of crystallization temperature.

The pellets obtained by the above-mentioned procedure were molded by a pressing machine, giving a 0.5 mm-thick sheet. The crystallization temperature of the sheet was measured in accordance with JIS K 7121.

[0037]

Measurement of modulus of bending elasticity:

The pellets obtained were injection-molded, giving a 4 mm testing piece.

The modulus of bending elasticity of the testing piece was measured in accordance with JIS K 7203. The velocity of bending is 10 mm/min.

[0038]

Examples 1 - 66

A 0.2 part by weight of prescribed amide compound was added to 100 parts by weight of propylene-ethylene block copolymer (MFR = 2 g/10 min, herein after briefly referred to as "resin 1"). The crystallization temperature and the modulus of bending elasticity of the resin composition prepared were measured, the results of which are shown in tables 1 - 3.

[0039]

Comparative Example 1

The crystallization temperature and the modulus of bending elasticity of resin 1 itself were measured and shown in table 3.

[0040]

Examples 67 - 74

A 0.2 part by weight of each of the amide compounds shown in table 2 was added to 100 parts by weight of a propylene homopolymer powder (MFR = 14 g/10 min, herein after briefly referred to as "resin 2"). The crystallization temperature and the modulus of bending elasticity of the resin prepared were measured and shown in table 4.

[0041]

Comparative Example 2

The crystallization temperature and the modulus of bonding elasticity of resin 2 itself were measured and shown in table 4.

[0042]

Examples 75 - 82

A 0.2 part by weight of each of the amide compounds shown in table 3 was added to 100 parts by weight of a propylene-ethylene random copolymer powder (MFR = 14 g/10 min, herein after briefly referred to as "resin 3"). The crystallization temperature and the modulus of bonding elasticity of the resin prepared were measured and shown in table 5.

[0043]

Comparative Example 3

The crystallization temperature and the modulus of bending elasticity of resin 3 itself were measured and shown in table 5.

[0044]

[Effect of invention]

The addition of the amide compound according to invention to polypropylene resin can produce a polypropylene resin composition, which has high crystallization temperature and improved modulus of bending elasticity.

Table 1

| Ex-ample No. | Amide Type Compound                                       | Crystallization temperature °C | Bending Modulus (kg/cm <sup>2</sup> ) |
|--------------|---|--------------------------------|---------------------------------------|
| 1            | Biphenyltetracarboxylic acid tetracyclohexylamide         | 125                            | 11300                                 |
| 2            | BTC tetrakis(2-methylcyclohexylamide)                     | 129                            | 13200                                 |
| 3            | BTC tetrakis(4-methylcyclohexylamide)                     | 122                            | 10900                                 |
| 4            | BTC tetrakis(n-hexylamide)                                | 119                            | 10900                                 |
| 5            | BTC tetrakis(p-toluidinamide)                             | 125                            | 11800                                 |
| 6            | BTC tetraanilide  | 124                            | 11200                                 |
| 7            | BTC tetracyclohexanemethylamide                           | 128                            | 12200                                 |
| 8            | BTC tetracyclohexylamide                                  | 130                            | 12800                                 |
| 9            | BTC tetracyclopentylamide                                 | 129                            | 12500                                 |
| 10           | BTC tetracyclododecylamide                                | 131                            | 11200                                 |
| 11           | BTC tetracyclooctylamide                                  | 128                            | 10700                                 |
| 12           | BTC tetrabenzyllamide                                     | 125                            | 11300                                 |
| 13           | Benzophenone tetracarboxylic acid tetracyclohexylamide    | 116                            | 10200                                 |
| 14           | Diphenylsulfonetetracarboxylic acid tetracyclohexyl amide | 117                            | 10200                                 |
| 15           | SMSD tetrakis(2-methylcyclohexylamide)                    | 128                            | 12700                                 |
| 16           | SMSD tetrakis(o-toluidinamide)                            | 127                            | 12200                                 |
| 17           | SMSD tetrakis(p-toluidinamide)                            | 126                            | 11800                                 |
| 18           | SMSD tetraanilide   | 128                            | 11900                                 |
| 19           | SMSD tetracyclohexanemethylamide                          | 129                            | 11800                                 |
| 20           | SMSD tetracyclohexylamide                                 | 129                            | 13100                                 |
| 21           | SMSD tetracyclopentylamide                                | 129                            | 12100                                 |
| 22           | SMSD tetracyclododecylamide                               | 131                            | 11200                                 |
| 23           | SMSD tetracyclooctylamide                                 | 128                            | 10600                                 |
| 24           | SMSD tetrabenzyllamide                                    | 126                            | 11400                                 |
| 25           | Biphenylether tetracarboxylic acid tetracyclohexylamide   | 120                            | 10200                                 |

Table 2

| Ex-ample No. | Amide Type Compound  | Crystallization temperature °C | Bending Modulus (kg/cm <sup>2</sup> ) |
|--------------|--|--------------------------------|---------------------------------------|
| 26           | pyromellitic acid tetracyclohexylamide                       | 127                            | 11300                                 |
| 27           | pyromellitic acid tetrabenzylamide                           | 125                            | 10200                                 |
| 28           | PNDA tetracyclohexylamide                                    | 116                            | 10200                                 |
| 29           | TDA tetrakis(2-methylcyclohexylamide)                        | 129                            | 12500                                 |
| 30           | TDA tetrakis(4-methylcyclohexylamide)                        | 121                            | 10500                                 |
| 31           | TDA tetrakis(o-toluidinamide)                                | 127                            | 11000                                 |
| 32           | TDA tetrakis(p-toluidinamide)                                | 123                            | 10200                                 |
| 33           | TDA tetraanilide   | 126                            | 11700                                 |
| 34           | TDA tetracyclohexylamide                                     | 130                            | 12600                                 |
| 35           | TDA tetracyclododecylamide                                   | 131                            | 11000                                 |
| 36           | TDA tetracyclooctylamide                                     | 130                            | 10600                                 |
| 37           | TDA tetracyclopentylamide                                    | 128                            | 12000                                 |
| 38           | TDA tetrabenzylamide   | 122                            | 10600                                 |
| 39           | TMEG tetracyclohexylamide                                    | 117                            | 10200                                 |
| 40           | TMTA tetracyclohexylamide                                    | 117                            | 10300                                 |
| 41           | cyclopentanetetracarboxylic acid tetracyclohexylamide        | 119                            | 10200                                 |
| 42           | 2,3,5-tricarboxycyclopentylacetic acid tetracyclohexyl amide | 129                            | 12400                                 |
| 43           | tetradecanhexacarboxylic acid hexacyclohexyl amide           | 124                            | 10400                                 |
| 44           | tricarballic acid trianilide                                 | 120                            | 10700                                 |
| 45           | tricarballic acid tricyclohexylamide                         | 126                            | 11100                                 |
| 46           | tricarballic acid tris(2-methylcyclohexylamide)              | 123                            | 11400                                 |
| 47           | tricarballic acid tris(4-methylcyclohexylamide)              | 124                            | 11500                                 |
| 48           | tricarballic acid tris(2,3-dimethylcyclohexylamide)          | 123                            | 11300                                 |
| 49           | tricarballic acid tricyclohexanemethylamide                  | 125                            | 11200                                 |
| 50           | 1,3,5-pentanetricarboxylic acid trianilide                   | 127                            | 11200                                 |

Table 3

| Ex-<br>ample<br>No.   | Anide Type Compound  | Crystallization<br>temperature<br>°C | Bending<br>Modulus<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) |
|-----------------------|--|--------------------------------------|---|
| 51                    | 1,3,5-pentanetricarboxylic acid tricyclohexylamide             | 128                                  | 11300                                       |
| 52                    | 1,3,5-pentanetricarboxylic acid tris(2-methylcyclohexyl amide) | 128                                  | 11300                                       |
| 53                    | 1,3,5-pentanetricarboxylic acid tris(4-methylcyclohexylamide   | 124                                  | 11200                                       |
| 54                    | trimesic acid tris(2-methylcyclohexylamide)                    | 127                                  | 12000                                       |
| 55                    | trimesic acid tris(3,5-xylylincamide)                          | 121                                  | 10500                                       |
| 56                    | trimesic acid tris(4-methylcyclohexylamide)                    | 123                                  | 10500                                       |
| 57                    | trimesic acid tris(p-toluidineamide)                           | 123                                  | 11400                                       |
| 58                    | trimesic acid tris(tert-butylamide)                            | 127                                  | 12000                                       |
| 59                    | trimesic acid trianilide                                       | 124                                  | 10700                                       |
| 60                    | trimesic acid tricyclohexylamide                               | 125                                  | 11900                                       |
| 61                    | trimesic acid tricyclododecyl amide                            | 122                                  | 11100                                       |
| 62                    | trimesic acid tricyclooctylamide                               | 124                                  | 11200                                       |
| 63                    | trimesic acid tricyclopentylamide                              | 124                                  | 11600                                       |
| 64                    | trimesic acid tribenzylamide                                   | 122                                  | 10200                                       |
| 65                    | 1,3,5-cyclohexane tricarboxylic acid trianilide                | 127                                  | 11200                                       |
| 66                    | 1,3,5-cyclohexane tricarboxylic acid cyclohexylamide           | 125                                  | 10300                                       |
| Comparative example 1 |  | 114                                  | 10000                                       |

Table 4

| Ex-ample No.          | Amide Type Compound   | Crystallization temperature °C | Bending Modulus (kg/cm <sup>2</sup> ) |
|-----------------------|---|--------------------------------|---------------------------------------|
| 67                    | BTC tetracyclohexylamide                                      | 129                            | 18600                                 |
| 68                    | BTC tetrakis(2-methylcyclohexylamide)                         | 130                            | 19000                                 |
| 69                    | SMSD tetracyclohexylamide                                     | 129                            | 19100                                 |
| 70                    | SMSD tetrakis(2-methylcyclohexylamide)                        | 127                            | 18600                                 |
| 71                    | tricarballic acid tricyclohexylamide                          | 122                            | 17100                                 |
| 72                    | tricarballic acid tris(2-methylcyclohexylamide)               | 123                            | 17600                                 |
| 73                    | 1,3,5-pentanetricarboxylic acid tricyclohexylamide            | 128                            | 17100                                 |
| 74                    | 1,3,5-pentanetricarboxylic acid tris(2-methylcyclohexylamide) | 128                            | 17200                                 |
| Comparative example 2 |   | 113                            | 13100                                 |



Table 5

| Ex-ample No.          | Amide Type Compound  | Crystallization temperature °C | Bending Modulus (kg/cm <sup>2</sup> ) |
|-----------------------|--|--------------------------------|---------------------------------------|
| 75                    | BTC tetracyclohexylamide   | 113                            | 6900                                  |
| 76                    | BTC tetrakis(2-methylcyclohexylamide)                            | 112                            | 7100                                  |
| 77                    | SMSD tetracyclohexylamide  | 112                            | 7000                                  |
| 78                    | SMSD tetrakis(2-methylcyclohexylamide)                           | 112                            | 6900                                  |
| 79                    | tricarballic acid tricyclohexylamide                             | 102                            | 6800                                  |
| 80                    | tricarballic acid tris(2-methylcyclohexylamide)                  | 103                            | 6900                                  |
| 81                    | 1,3,5-tripentanetricarboxylic acid tricyclohexylamide            | 114                            | 6800                                  |
| 82                    | 1,3,5-tripentanetricarboxylic acid tris(2-methylcyclohexylamide) | 113                            | 6800                                  |
| Comparative example 3 |  | 94                             | 5500                                  |

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-192496

(43) 公開日 平成6年(1994)7月12日

|                           |      |          |     |        |
|---------------------------|------|----------|-----|--------|
| (51) Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号   | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 8 L 23/10             | KEW  | 7107-4 J |     |        |
| C 0 8 K 5/20              |      |          |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数1 (全 10 頁)

|              |                 |          |   |
|--------------|-----------------|----------|---|
| (21) 出願番号    | 特願平5-269840     | (71) 出願人 | 000191250<br>新日本理化学株式会社<br>京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 |
| (22) 出願日     | 平成5年(1993)9月30日 | (72) 発明者 | 溝口 和昭<br>京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新<br>日本理化学株式会社内   |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平4-308233     | (72) 発明者 | 吉村 雅史<br>京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新<br>日本理化学株式会社内   |
| (32) 優先日     | 平4(1992)10月22日  | (72) 発明者 | 池田 直紀<br>京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新<br>日本理化学株式会社内   |
| (33) 優先権主張国  | 日本 (J P)        |          |   |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレン系樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 結晶性及び剛性に優れたポリプロピレン系樹脂組成物を提供する。

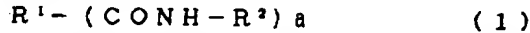
【構成】 ポリプロピレン系樹脂に対し、樹脂改質剤としてポリ ( $n = 3 \sim 6$ ) カルボン酸又はその無水物とモノアミンから得られるアミド系化合物を配合する。

1

2

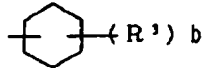
【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)で示される1種若しくは2種以上のアミド系化合物を含有することを特徴とする\*

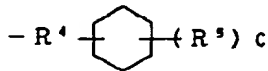


【式中、R<sup>1</sup>は脂肪族ポリカルボン酸残基、脂環族ポリカルボン酸残基又は芳香族ポリカルボン酸残基を表す。R<sup>2</sup>はアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、フェニル基、ナフチル基、

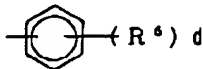
【化2】



【化3】

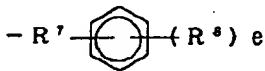


【化4】



又は

【化5】



で示される基を表す。R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は夫々、アルキル基、アルケニル基、アルコキシル基、シクロアルキル基、フェニル基又はハロゲン原子を表す。R<sup>4</sup>、R<sup>7</sup>は夫々、直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を表す。aは3~6の整数を示す。b、dは夫々1~5の整数を示す。c、eは夫々0~5の整数を示す。尚、a個のR<sup>2</sup>、b個のR<sup>3</sup>、c個のR<sup>5</sup>、d個のR<sup>6</sup>、e個のR<sup>6</sup>は夫々独立した基である。]

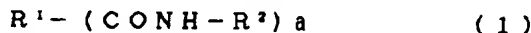
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、結晶性及び剛性に優れたポリプロピレン系樹脂組成物に関する。

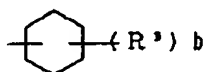
【0002】

※40



【式中、R<sup>1</sup>は脂肪族ポリカルボン酸残基、脂環族ポリカルボン酸残基又は芳香族ポリカルボン酸残基を表す。R<sup>2</sup>はアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、フェニル基、ナフチル基、

【化7】



\*リプロピレン系樹脂組成物。

【化1】

【従来の技術】ポリプロピレン系重合体は、成形性、機械特性、電気特性等が優れているために、フィルム成形、シート成形、ブロー成形、射出成形等の素材として、様々な分野に応用されている。

【0003】しかし、当該樹脂は、一般的には優れた物性を有しているものの、結晶性及び剛性が低いという問題点があり、ある種の用途によっては、その樹脂本来の優れた性能が十分に引き出せないために、その適用が制限されたものとなっているのが現状であった。

【0004】今までにポリプロピレン系重合体の結晶性及び剛性を改良する目的で種々の試みが行われてきた。例えば、カルボン酸の金属塩、芳香族カルボン酸の金属塩、芳香族リン酸の金属塩、脂肪族ジカルボン酸のアミン塩や金属塩、ソルビトール誘導体等の樹脂改質剤を添加する方法が知られている。

【0005】しかし、これらの化合物は、改質効果が不十分であったり、樹脂改質剤そのものの耐熱性が低く、更には樹脂の劣化を促進する等の問題点を有しており、尚、改善の余地が認められる。

【0006】

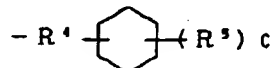
【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の樹脂改質剤の問題点を解消し、結晶性及剛性のより向上した新規有用なポリプロピレン系樹脂組成物を提案することを目的とする。

【0007】

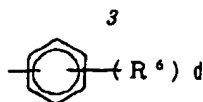
【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる現状に鑑み、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、ポリプロピレン系樹脂に対し、特定の構造を有するアミド系化合物を配合することにより所期の効果が得られることを見だし、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明に係るポリプロピレン系樹脂組成物は、一般式(1)で示される1種若しくは2種以上のアミド系化合物を含有することを特徴とする。

【化6】

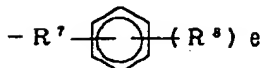


【化9】



又は

【化10】



で示される基を表す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は夫々、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、フェニル基又はハロゲン原子を表す。R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>は夫々、直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を表す。aは3~6の整数を示す。b、dは夫々1~5の整数を示す。c、eは夫々0~5の整数を示す。尚、a個のR<sup>1</sup>、b個のR<sup>2</sup>、c個のR<sup>3</sup>、d個のR<sup>4</sup>、e個のR<sup>5</sup>は夫々独立した基である。]

【0009】一般式(1)で示されるアミド系化合物は、所定のポリカルボン酸又はその酸無水物と1種若しくは2種以上のモノアミンとを従来公知の方法に従ってアミド化することにより容易に調製することができる。

【0010】本発明に係るポリカルボン酸としては、脂肪族ポリカルボン酸(好ましくは、炭素数3~30の飽和又は不飽和の脂肪族ポリカルボン酸)、脂環族ポリカルボン酸及び芳香族ポリカルボン酸が挙げられる。かかるポリカルボン酸は、置換基として1個若しくは2個以上の水酸基、アルキル基、アルケニル基及び/又はアセトキシ基を有していても良い。

【0011】脂肪族ポリカルボン酸としては、クエン酸、メタントリカルボン酸、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、プロペントリカルボン酸、カンホロン酸、ブタントリカルボン酸、ペンタントリカルボン酸、ヘキサントリカルボン酸、ヘプタントリカルボン酸、オクタントリカルボン酸、ノナントリカルボン酸、デカントリカルボン酸、アセトキシプロパントリカルボン酸、アセトキシペンタントリカルボン酸、アセトキシヘプタントリカルボン酸、エタンテトラカルボン酸、プロパンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ペンタンテトラカルボン酸、ドデカンテトラカルボン酸、ペンタンペンタカルボン酸、アセトキシペンタンペンタカルボン酸、ペンタンヘキサカルボン酸、テトラデカンヘキサカルボン酸、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、エチレングリコールビス(β-アミノエチルエーテル)N、N、N'、N'-四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン-N、N'、N'-三酢酸、1,3-ジアミノプロパン-2-オール-N、N、N'、N'-四酢酸、1,2-ジアミノプロパン-N、N、N'、N'-四酢酸、トリエチレントラミン六酢酸、ニトリロ三プロピオン酸、1,6-ヘキサメチレンジアミン四酢酸、N-(2-カルボキシエチル)イミノ二酢酸等が例示される。

【0012】脂環族ポリカルボン酸としては、シクロヘキサントリカルボン酸、カンホ酸、トランス-カンホトリカルボン酸、シクロブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、シクロヘキサントラカルボン酸、テトラヒドロフランテトラカルボン酸、3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸(以下「TDA」と略記する。)及びその低級アルキル置換体(例えば、1位、5位、6位又は7位のメチル置換体、特に1-メチル置換体が推奨される。)、5-(コハク酸)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸(以下「SMSD」と略記する。)、ビスシクロ[2.2.2]オクター-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸、シクロヘキサヘキサカルボン酸、5,6,9,10-テトラカルボキシトリシクロ(6.2.2.0<sup>1,4</sup>)-ドデカ-2,11-ジエン(以下「PNDA」と略記する。)及びその低級アルキル置換体(例えば、3位、8位、11位又は12位のメチル置換体、特に3-メチル置換体が推奨される。)、1,2-シクロヘキサジアン四酢酸、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸、6-メチル-4-シクロヘキセン-1,2,3-トリカルボン酸、3,5,6-トリカルボキシノルボネン-2-酢酸、チオビス(ノルボネン-2,3-ジカルボン酸)、ビスシクロ[4.2.0]オクタン-3,4,7,8-テトラカルボン酸、1,1'-ビスシクロプロパン-2,2',3,3'-テトラカルボン酸、1,2-ビス(2,3-ジメチル-2,3-ジカルボキシシクロブチル)エタン、ピラジン-2,3,5,6-テトラカルボン酸、トリシクロ[4.2.2.0<sup>1,4</sup>]-デカン-9-エン-3,4,7,8-テトラカルボン酸、2,3,4,5,6,7,12,13-オクタヒドロフェナントレン-3,4,5,6-テトラカルボン酸、1,3,5-トリメチル-1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸等が例示される。

【0013】芳香族ポリカルボン酸としては、ベンゼントリカルボン酸、ベンゼンテトラカルボン酸、ベンゾフェノントラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ビフェニルエーテルテトラカルボン酸、ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸、ジフェニルメタンテトラカルボン酸、ペリレンテトラカルボン酸、ナフタレンテトラカルボン酸、エチレングリコールトリメリット酸ジエステル(以下「TMEG」と略記する。)、ベンゼンヘキサカルボン酸、グリセリントリメリット酸トリエステル(以下「TMTA」と略記する。)、4,4'-ジナフタル酸、ベンジジン-3,3'-ジカルボキシ-N、N'-四酢酸、ジフェニルプロパンテトラカルボン酸、アントラセンテトラカルボン酸、フタロシアニンテトラカルボン酸等が例示される。

【0014】本発明に係るモノアミンとしては、以下に例示される脂肪族モノアミン、脂環族モノアミン及び芳

5

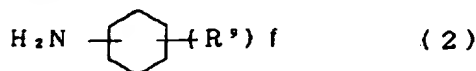
香族モノアミンが挙げられる。

【0015】脂肪族モノアミンとしては、直鎖状又は分岐鎖状の炭素数1~18のアルキル基又は炭素数2~18のアルケニル基を有するモノアミンが挙げられ、具体的には、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、第2ブチルアミン、第3ブチルアミン、n-アミルアミン、第3アミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、第3オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン、オクタデセニルアミン、アリルアミン等が例示される。

【0016】脂環族モノアミンとしては、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、シクロヘプチルアミン、シクロオクチルアミン、シクロドデシルアミン等の他、一般式(2)又は一般式(3)で表される化合物が挙げられる。尚、これらの化合物には種々の異性体があるが、所定の効果を有する限り何れの異性体も適用できる。

【0017】

【化11】



〔式中、R<sup>9</sup>は炭素数1~18のアルキル基、炭素数2~18のアルケニル基、炭素数1~6のアルコキシル基、炭素数4~8のシクロアルキル基、フェニル基又はハロゲン原子を表す。fは1~5の整数を示す。〕

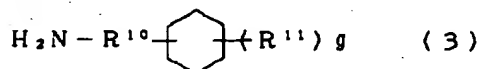
【0018】一般式(2)で表される脂環族モノアミンとしては、メチルシクロヘキシルアミン、エチルシクロヘキシルアミン、プロピルシクロヘキシルアミン、イソプロピルシクロヘキシルアミン、n-ブチルシクロヘキシルアミン、第2ブチルシクロヘキシルアミン、第3ブチルシクロヘキシルアミン、n-アミルシクロヘキシルアミン、第3アミルシクロヘキシルアミン、ヘキシルシクロヘキシルアミン、ヘプチルシクロヘキシルアミン、n-オクチルシクロヘキシルアミン、2-エチルヘキシルシクロヘキシルアミン、第3オクチルシクロヘキシルアミン、ノニルシクロヘキシルアミン、デシルシクロヘキシルアミン、オクタデセニルシクロヘキシルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジエチルシクロヘキシルアミン、ジプロピルシクロヘキシルアミン、ジイソプロピルシクロヘキシルアミン、ジn-ブチルシクロヘキシルアミン、ジ第2ブチルシクロヘキシルアミン、ジ第3ブチルシクロヘキシルアミン、ジn-アミルシクロヘキシルアミン、ジ第3アミルシクロヘキシルアミン、ジヘキシルシクロヘキシルアミン、トリメチルシクロヘキシルアミン、

6

シルアミン、トリエチルシクロヘキシルアミン、トリプロピルシクロヘキシルアミン、トリイソプロピルシクロヘキシルアミン、トリn-ブチルシクロヘキシルアミン、トリ第2ブチルシクロヘキシルアミン、トリ第3ブチルシクロヘキシルアミン、メトキシシクロヘキシルアミン、ジエトキシシクロヘキシルアミン、ジn-ブトキシシクロヘキシルアミン、ジ第2ブトキシシクロヘキシルアミン、ジ第3ブトキシシクロヘキシルアミン、クロロシクロヘキシルアミン、ジクロロシクロヘキシルアミン、プロモシクロヘキシルアミン、ジプロモシクロヘキシルアミン等が例示される。

【0019】

【化12】



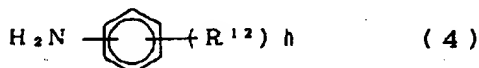
〔式中、R<sup>10</sup>は炭素数1~4の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を表す。R<sup>11</sup>は一般式(2)のR<sup>9</sup>と同様である。gは0~5の整数を示す。〕

【0020】一般式(3)で表される脂環族モノアミンとしては、シクロヘキサメチルアミン、ジメチルシクロヘキサメチルアミン、トリメチルシクロヘキサメチルアミン、α-シクロヘキシルエチルアミン、β-シクロヘキシルエチルアミン、α-シクロヘキシルプロピルアミン、β-シクロヘキシルプロピルアミン、γ-シクロヘキシルプロピルアミン、ジメトキシシクロヘキシルエチルアミン、ジクロロシクロヘキサメチルアミン等が例示される。

【0021】芳香族モノアミンとしては、アニリン、ナフチルアミンの他、一般式(4)又は一般式(5)で表される化合物が挙げられる。

【0022】

【化13】



〔式中、R<sup>12</sup>は一般式(2)のR<sup>9</sup>と同様である。hは1~5の整数を示す。〕

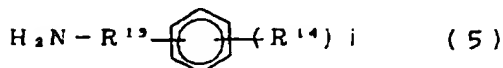
【0023】一般式(4)で表される芳香族モノアミンとしては、メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、イソプロピルアニリン、n-ブチルアニリン、第2ブチルアニリン、第3ブチルアニリン、n-アミルアニリン、第3アミルアニリン、ヘキシルアニリン、ヘプチルアニリン、n-オクチルアニリン、2-エチルヘキシルアニリン、第3オクチルアニリン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、ジプロピルアニリン、ジイソプロピルアニリン、ジn-ブチルアニリン、ジ第2ブチルアニリン、ジ第3ブチルアニリン、トリメチルアニリン、トリエチルアニリン、トリプロピルアニリン、アミノスチレン、アニシジン、ジメトキシアニリン

7

ン、ジエトキシアニリン、シクロヘキシルアニリン、アミノジフェニル、クロロアニリン、ジクロロアニリン、プロモアニリン、ジプロモアニリン等が例示される。

[0024]

[化14]



[式中、 $\text{R}^{13}$ は一般式(3)の $\text{R}^{10}$ と同義である。 $\text{R}^{14}$ は一般式(2)の $\text{R}^9$ と同義である。 $i$ は0~5の整数を示す。]

[0025]一般式(5)で表される芳香族モノアミンとしては、ベンジルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリメチルベンジルアミン、 $\alpha$ -フェニルエチルアミン、 $\beta$ -フェニルエチルアミン、 $\alpha$ -フェニルプロピルアミン、 $\beta$ -フェニルプロピルアミン、 $\gamma$ -フェニルプロピルアミン、ジメトキシフェニルエチルアミン、ジクロロベンジルアミン等が例示される。

[0026]本発明に係るアミド系化合物の中でも、特に、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸(以下「BTC」と略記する。)、TDA、SMSD、トリメシン酸、トリカルバリル酸及び1, 3, 5-ペンタントリカルボン酸からなる群より選ばれるポリカルボン酸又はその酸無水物を酸成分とし、シクロヘキシルアミン、2-メチルシクロヘキシルアミン、3-メチルシクロヘキシルアミン、4-メチルシクロヘキシルアミン及びジメチルシクロヘキシルアミンからなる群より選ばれる脂環族アミンをアミン成分として調製されるアミド系化合物が推奨される。

[0027]本発明で用いられるポリプロピレン系樹脂とは、プロピレンを構成成分としてなる重合体であって、プロピレン単独重合体、プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィン類(例えばエチレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1等)や酢酸ビニル等とのランダム又はブロック共重合体或いは前記ポリプロピレン樹脂系と少量の熱可塑性樹脂(例えば、高密度ポリエチレン、ポリブテン、ポリ-4-メチルペンテン等)とのブレンドポリマーが例示される。特にプロピレン単独重合体、プロピレン-エチレンブロック共重合体系の樹脂に対して本発明に係るアミド系化合物の添加効果は大きい。

[0028]かかるポリプロピレン系樹脂を製造するために適用される触媒としては、一般に使用されているチーグラー・ナッタ型触媒はもちろん、遷移金属化合物(例えば、三塩化チタン、四塩化チタン等のチタンのハロゲン化物)を塩化マグネシウム等のハロゲン化マグネシウムを主成分とする担体に保持してなる触媒と、アルキルアルミニウム化合物(トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド等)とを組み合わせる触媒系も使用できる。

8

[0029]ポリプロピレン系樹脂成分のメルトフローレート(以下「MFR」と略記する。JIS K 6758-1981)は、その適用する成形方法により適宜選択され、通常、0.1~200g/10分程度、好ましくは0.5~100g/10分程度である。

[0030]本発明に係るアミド系化合物の配合量は、所定の効果が得られる限り特に限定されず適宜選択することができるが、通常、ポリプロピレン系樹脂100重量部に対し0.001~5重量部程度、より好ましくは0.01~2重量部程度である。0.001重量部未満の場合には、所定の改質効果が得られにくく、5重量部を越えて配合した場合には配合量に見合うだけの改質効果が期待できず、実際のでないばかりか、不経済であって、いずれの場合も好ましくない。

[0031]本発明に係る樹脂組成物には、必要に応じて安定剤(エポキシ化合物等)、酸化防止剤(フェノール系化合物、亜リン酸エステル系化合物等)、抗菌剤、紫外線吸収剤(ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物等)、熱安定剤、光安定剤(ヒンダードアミン系化合物等)、中和剤、帯電防止剤、アンチプロッキング剤、難燃剤、重金属不活性剤、滑剤(脂肪酸金属塩)、分散剤、過酸化物(有機過酸化物)、有機・無機の顔料、充填剤(タルク、ハイドロタルサイト、マイカ、ゼオライト、バーライト、珪藻土、炭酸カルシウム、ガラス繊維等)、発泡剤、エラストマー、加工助剤、造核剤等を本発明の効果を損なわない範囲で添加することができる。

[0032]かくして得られるポリプロピレン樹脂組成物は、成形性に優れ、強靱で、透明性に優れる。

[0033]本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、所定の成分を従来公知の混合装置(ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー等)を用いて混合した後、一軸或いは二軸の押出機等で熔融混練して製造され、得られた樹脂組成物は、フィルム、シート、小型容器、注射器、日用雑貨品、自動車部品、コンテナ、家電部品、不織布等の樹脂材料として好適であり、その目的とする製品に応じて射出成形、押出成形、ブロー成形等の各種方法によって成形される。

[0034]

[実施例]以下、実施例及び比較例を掲げ、本発明を詳しく説明する。尚、実施例における結晶化温度、曲げ弾性率は下記の方法に従って測定した。

[0035]樹脂組成物の調製：所定のポリプロピレン系樹脂100重量部に所定量のアミド系化合物を配合し、ヘンシェルミキサーで混合後、20mmφの一軸押出機でペレット化する。

[0036]結晶化温度の測定：上記で得られたペレットをプレス成形機で厚さ0.5mmのシートに成形し、そのシートの結晶化温度をJIS K 7121に準拠して測定する。

【0037】曲げ弾性率の測定：上記で得られたペレットを射出成形機にかけ、厚さ4mmの試験片を得る。この試験片の曲げ弾性率をJIS K 7203に準拠して測定する。曲げ速度は10mm/分である。

【0038】実施例1～66  
プロピレン-エチレンブロックコポリマー粉末（MFR=2g/10分、以下「樹脂1」という。）100重量

部に所定のアミド系化合物を0.2重量部添加して調製した樹脂組成物の結晶化温度及び曲げ弾性率を測定した。得られた結果を第1表～第3表に示す。

【0039】比較例1

樹脂1自体の結晶化温度及び曲げ弾性率を測定した。得られた結果を第3表に示す。

【表1】

第1表

|       | アミド系化合物                        | 結晶化温度<br>(°C) | 曲げ弾性率<br>(Kg/cm <sup>2</sup> ) |
|-------|--------------------------------|---------------|--------------------------------|
| 実施例1  | ビフェニルテトラカルボン酸テトラシクロヘキシルアミド     | 125           | 11300                          |
| 実施例2  | BTCテトラキス(2-メチルシクロヘキシルアミド)      | 129           | 13200                          |
| 実施例3  | BTCテトラキス(4-メチルシクロヘキシルアミド)      | 122           | 10900                          |
| 実施例4  | BTCテトラキス(n-ヘキシルアミド)            | 119           | 10900                          |
| 実施例5  | BTCテトラキス(p-トルイジンアミド)           | 125           | 11800                          |
| 実施例6  | BTCテトラアニリド                     | 124           | 11200                          |
| 実施例7  | BTCテトラシクロヘキサンメチルアミド            | 128           | 12200                          |
| 実施例8  | BTCテトラシクロヘキシルアミド               | 130           | 12800                          |
| 実施例9  | BTCテトラシクロペンチルアミド               | 129           | 12500                          |
| 実施例10 | BTCテトラシクロロクロチルアミド              | 131           | 11200                          |
| 実施例11 | BTCテトラシクロオクロチルアミド              | 128           | 10700                          |
| 実施例12 | BTCテトラベンジルアミド                  | 125           | 11300                          |
| 実施例13 | ベンゾフェノンテトラカルボン酸テトラシクロヘキシルアミド   | 116           | 10200                          |
| 実施例14 | ジフェニルスルホンテトラカルボン酸テトラシクロヘキシルアミド | 117           | 10200                          |
| 実施例15 | SMDSテトラキス(2-メチルシクロヘキシルアミド)     | 128           | 12700                          |
| 実施例16 | SMDSテトラキス(o-トルイジンアミド)          | 127           | 12200                          |
| 実施例17 | SMDSテトラキス(p-トルイジンアミド)          | 126           | 11800                          |
| 実施例18 | SMDSテトラアニリド                    | 128           | 11900                          |
| 実施例19 | SMDSテトラシクロヘキサンメチルアミド           | 129           | 11800                          |
| 実施例20 | SMDSテトラシクロヘキシルアミド              | 129           | 13100                          |
| 実施例21 | SMDSテトラシクロペンチルアミド              | 129           | 12100                          |
| 実施例22 | SMDSテトラシクロロクロチルアミド             | 131           | 11200                          |
| 実施例23 | SMDSテトラシクロオクロチルアミド             | 128           | 10600                          |
| 実施例24 | SMDSテトラベンジルアミド                 | 126           | 11400                          |
| 実施例25 | ビフェニルエーテルテトラカルボン酸テトラシクロヘキシルアミド | 120           | 10200                          |

【表2】

第2表

|       | アミド系化合物                             | 結晶化温度<br>(℃) | 曲げ弾性率<br>(Kg/cm <sup>2</sup> ) |
|-------|-------------------------------------|--------------|--------------------------------|
| 実施例26 | ビロメリット酸テトラシクロヘキシルアミド                | 127          | 11300                          |
| 実施例27 | ビロメリット酸テトラベンジルアミド                   | 125          | 10200                          |
| 実施例28 | PMDAテトラシクロヘキシルアミド                   | 116          | 10200                          |
| 実施例29 | TDAテトラキス(2-メチルシクロヘキシルアミド)           | 129          | 12500                          |
| 実施例30 | TDAテトラキス(4-メチルシクロヘキシルアミド)           | 121          | 10500                          |
| 実施例31 | TDAテトラキス(o-トルイジンアミド)                | 127          | 11000                          |
| 実施例32 | TDAテトラキス(p-トルイジンアミド)                | 123          | 10200                          |
| 実施例33 | TDAテトラアニリド                          | 126          | 11700                          |
| 実施例34 | TDAテトラシクロヘキシルアミド                    | 130          | 12600                          |
| 実施例35 | TDAテトラシクロロドデシルアミド                   | 131          | 11000                          |
| 実施例36 | TDAテトラシクロオクチルアミド                    | 130          | 10600                          |
| 実施例37 | TDAテトラシクロペンチルアミド                    | 128          | 12000                          |
| 実施例38 | TDAテトラベンジルアミド                       | 122          | 10600                          |
| 実施例39 | TMEGテトラシクロヘキシルアミド                   | 117          | 10200                          |
| 実施例40 | TMTAテトラシクロヘキシルアミド                   | 117          | 10300                          |
| 実施例41 | シクロペンタンテトラカルボン酸テトラシクロヘキシルアミド        | 119          | 10200                          |
| 実施例42 | 2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸テトラシクロヘキシルアミド | 129          | 12400                          |
| 実施例43 | テトラデカンヘキサカルボン酸ヘキサシクロヘキシルアミド         | 124          | 10400                          |
| 実施例44 | トリカルバリル酸トリアニリド                      | 120          | 10700                          |
| 実施例45 | トリカルバリル酸トリシクロヘキシルアミド                | 126          | 11100                          |
| 実施例46 | トリカルバリル酸トリリス(2-メチルシクロヘキシルアミド)       | 123          | 11400                          |
| 実施例47 | トリカルバリル酸トリリス(4-メチルシクロヘキシルアミド)       | 124          | 11500                          |
| 実施例48 | トリカルバリル酸トリリス(2,3-ジメチルシクロヘキシルアミド)    | 123          | 11300                          |
| 実施例49 | トリカルバリル酸トリシクロヘキサンメチルアミド             | 125          | 11200                          |
| 実施例50 | 1,3,5-ペンタントリカルボン酸トリアニリド             | 127          | 11200                          |

【表3】



13

14

第3表

|       | アミド系化合物                          | 結晶化温度<br>(°C) | 曲げ弾性率<br>(Kg/cm <sup>2</sup> ) |
|-------|----------------------------------|---------------|--------------------------------|
| 実施例51 | 1,3,5-ベンタントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド    | 128           | 11300                          |
| 実施例52 | 1,3,5-ベンタントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド    | 128           | 11300                          |
| 実施例53 | 1,3,5-ベンタントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド    | 124           | 11200                          |
| 実施例54 | トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド               | 127           | 12000                          |
| 実施例55 | トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド               | 121           | 10500                          |
| 実施例56 | トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド               | 123           | 10500                          |
| 実施例57 | トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド               | 123           | 11400                          |
| 実施例58 | トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド               | 127           | 12000                          |
| 実施例59 | トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド               | 124           | 10700                          |
| 実施例60 | トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド               | 125           | 11900                          |
| 実施例61 | トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド               | 122           | 11100                          |
| 実施例62 | トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド               | 124           | 11200                          |
| 実施例63 | トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド               | 124           | 11600                          |
| 実施例64 | トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド               | 122           | 10200                          |
| 実施例65 | 1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド | 127           | 11200                          |
| 実施例66 | 1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド | 125           | 10300                          |
| 比較例 1 | -                                | 114           | 10000                          |

## 【0040】実施例67~74

40

プロピレンホモポリマー粉末 (MFR=14g/10分、以下「樹脂2」という。) 100重量部に第2表に示すアミド系化合物0.2重量部添加して調製した樹脂組成物の結晶化温度及び曲げ弾性率を測定した。得られた結果を第4表に示す。

## 【0041】比較例2

樹脂2自体の結晶化温度及び曲げ弾性率を測定した。得られた結果を第4表に示す。

## 【表4】

第 4 表

|       | アミド系化合物                       | 結晶化温度<br>(°C) | 曲げ弾性率<br>(Kg/cm <sup>2</sup> ) |
|-------|-------------------------------|---------------|--------------------------------|
| 実施例67 | BTCテトラシクロヘキシルアミド              | 129           | 18600                          |
| 実施例68 | BTCテトラキス(2-メチルシクロヘキシルアミド)     | 130           | 19000                          |
| 実施例69 | SMSDテトラシクロヘキシルアミド             | 129           | 19100                          |
| 実施例70 | SMSDテトラキス(2-メチルシクロヘキシルアミド)    | 127           | 18600                          |
| 実施例71 | トリカルバリル酸トリシクロヘキシルアミド          | 122           | 17100                          |
| 実施例72 | トリカルバリル酸トリシクロヘキシルアミド          | 123           | 17600                          |
| 実施例73 | 1,3,5-ベンゼントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド | 128           | 17100                          |
| 実施例74 | 1,3,5-ベンゼントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド | 128           | 17200                          |
| 比較例 2 | -                             | 113           | 13100                          |

【0042】実施例75～82

プロピレン-エチレンランダムコポリマー粉末 (MFR = 14g/10分、以下「樹脂3」という。) 100重量部に第3表に示すアミド系化合物0.2重量部を添加して調製した樹脂組成物の結晶化温度及び曲げ弾性率を測定した。得られた結果を第5表に示す。

【0043】比較例3

樹脂3自体の結晶化温度及び曲げ弾性率を測定した。得

(9)

特開平6-192496

られた結果を第5表に示す。

【表5】

|       | アミド系化合物                       | 結晶化温度<br>(°C) | 曲げ弾性率<br>(Kg/cm <sup>2</sup> ) |
|-------|-------------------------------|---------------|--------------------------------|
| 実施例75 | BTCテトラシクロヘキシルアミド              | 113           | 6900                           |
| 実施例76 | BTCテトラキス(2-メチルシクロヘキシルアミド)     | 112           | 7100                           |
| 実施例77 | SMSDテトラシクロヘキシルアミド             | 112           | 7000                           |
| 実施例78 | SMSDテトラキス(2-メチルシクロヘキシルアミド)    | 112           | 6900                           |
| 実施例79 | トリカルバリル酸トリシクロヘキシルアミド          | 102           | 6800                           |
| 実施例80 | トリカルバリル酸トリシクロヘキシルアミド          | 103           | 6900                           |
| 実施例81 | 1,3,5-ベンゼントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド | 114           | 6800                           |
| 実施例82 | 1,3,5-ベンゼントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド | 113           | 6800                           |
| 比較例 3 | -                             | 94            | 5500                           |

【0044】

【発明の効果】ポリプロピレン樹脂に対し、本発明に係るアミド系化合物を配合することにより、結晶化温度が高く、且つ曲げ弾性率が大幅に改善されたポリプロピレン系樹脂組成物を得ることができる。

## フロントページの続き

(72)発明者 定光 清  
京都府京都市伏見区葎島矢合町13番地 新  
日本理化株式会社内  
(72)発明者 川原 康行  
京都府京都市伏見区葎島矢合町13番地 新  
日本理化株式会社内

(72)発明者 梁 吉孝  
京都府京都市伏見区葎島矢合町13番地 新  
日本理化株式会社内  
(72)発明者 北川 宏  
京都府京都市伏見区葎島矢合町13番地 新  
日本理化株式会社内